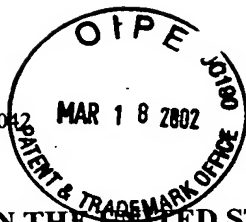




Docket No. 448564/0042  
LR/JFD



02 10/21/2001  
ORIGINAL FILED

43  
603723 24.24.2

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

**Applicant:** Tadashi ISHIGURO et al. **Group Art Unit:** 3723  
**Application No.:** 10/021,747 **Examiner:** Not Yet Known  
**Filed:** December 13, 2001  
**For:** **CLEANING MEDIUM FOR MAGNETIC RECORDING APPARATUS**

**CLAIM TO PRIORITY**

**Sir:**

Applicants hereby claim priority under the International Convention and all rights to which they are entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon Japanese Priority Application Nos. 2000-378956 filed on December 13, 2000 and 2001-021718 filed on January 30, 2001. The certified copies of the priority documents are enclosed.

Favorable consideration and prompt allowance of this application is respectfully requested. In the event that there are any questions, or should additional information be required, please do not hesitate to contact applicants' attorney at the number listed below.

Respectfully submitted,

**RECEIVED**  
APR 18 2002  
TC 1700

Lawrence Rosenthal  
Registration No. 24,377  
Attorney for Applicants  
STROOCK & STROOCK & LAVAN LLP  
180 Maiden Lane  
New York, New York 10038  
212-806-5400

**RECEIVED**  
APR 17 2002  
TC 1700

**Certificate of Mailing (37 C.F.R. 1.8)**

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231, on March 8, 2002.

Name: Beatrice Cahn

Signature:

*Beatrice Cahn*



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年12月13日

出願番号

Application Number:

特願2000-378956

[ST.10/C]:

[JP2000-378956]

出願人

Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

RECEIVED

APR 18 2002

TC 1700

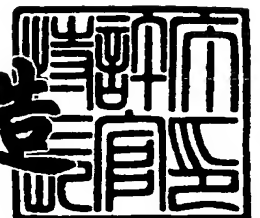
RECEIVED  
APR 17 2002  
TC 1700

RECEIVED  
MAR 20 2002  
TC 3700 MAIL ROOM

2002年 1月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3001479

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-36249

【提出日】 平成12年12月13日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G11B 5/62

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 石黒 忠

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 角石 裕

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 早川 悟

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気記録装置用クリーニング媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非磁性支持体上に、主として非磁性無機粉末と結合剤とを含む下層塗布層を設け、その上に少なくとも強磁性粉末による無機粉末と結合剤とを含むクリーニング層を設けてなる磁気記録装置用クリーニング媒体において、前記下層塗布層に用いる結合剤がポリオールと有機ジイソシアネートを主要原料とした反応生成物であるポリウレタン樹脂からなり、該ポリオール成分として前記ポリウレタン樹脂中に、環状構造を有する短鎖ジオール成分を 1 5 ～ 4 0 質量%、長鎖ポリエーテルポリオール成分を 1 0 ～ 5 0 質量%、更に分子量 5 0 0 ～ 5 0 0 0 の極性基含有長鎖ポリオール成分を含むことを特徴とする磁気記録装置用クリーニング媒体。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オーディオ、ビデオ、コンピューター用磁気記録再生装置に使用されている磁気ヘッドもしくは走行系の清浄に利用されるクリーニングテープ等の磁気記録装置用クリーニング媒体に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

一般にビデオ用、オーディオ用、コンピューター用の磁気記録装置の記録・再生は、磁気ヘッドと磁気テープ等の磁気メディアをお互いに接触させつつ摺動して行われる。この時、磁気ヘッドの表面に磁気テープの削れ粉や装置の周辺の塵埃が付着すると再生出力が低くなり、さらには出力が全く得られなくなる。このように低下した再生出力を回復するために、磁気ヘッドの表面に付着した汚れをクリーニングして再生出力を復元するクリーニングテープ等のクリーニング媒体が用いられる。

【 0 0 0 3 】

一方、磁気記録は年々高密度化が進んでおり、磁気ヘッド先端と磁気テープと

の接触の様子を良好にしてやらなければ、十分な記録再生ができないことが多くなってきた。いわゆる、ヘッド当たりを良好に保つために、クリーニングテープは磁気ヘッドの汚れを取るばかりでなく、ある程度ヘッドの形状を整えてやることも必要になってきている。特に、近年は最短記録波長が $1\mu\text{m}$ 以下となるような高密度記録を行う磁気記録再生装置の磁気ヘッドも使用され、この磁気ヘッドにおけるギャップ長は $0.4\mu\text{m}$ 以下であり、僅かなヘッドの汚れも記録再生性能に支障を来すことになる。

## 【0004】

また、磁気ヘッドの材質も従来は表面硬度が高いフェライトが主流であったが、高密度化を進めるために、センダスト等の金属ヘッドが用いられるようになってきた。金属ヘッドはフェライトヘッドに較べて、柔らかいためヘッドの摩耗も多くなるので、クリーニングテープによるヘッド摩耗量も小さいことが重要になる。

## 【0005】

また、近年、Hi-8やDVCのように、蒸着テープ（MEテープ）とメタル粉テープ（MPテープ）との両方が使用できる磁気記録装置が登場してきている。蒸着テープは剛性の高い金属薄膜が磁気ヘッドと接触するので、この磁気ヘッド先端が鋭くなっていないと良好な接触状態すなわち記録再生特性が得られにくい。さらに、蒸着テープは研磨剤を含まないので、その接触における磁気ヘッドの摩耗が少なく、磁気ヘッドとのなじみ性が低いものである。一方、メタルテープはその磁性層に磁性粉末が結合剤中に含まれているので、磁気ヘッドと柔らかく接触することになり、ヘッド先端の形状によってそれほどテープとのヘッド当たりが変化することはないし、また、摩耗力を有しているので磁気ヘッドとのなじみも良好である。

## 【0006】

それゆえ、蒸着テープを走行させた後の磁気ヘッドに対してメタルテープを走行させても、ヘッド当たりの変化はそれほど見られないが、その逆に、メタルテープを走行させた後に蒸着テープを走行させると、ヘッド当たりが不調になる場合がある。

## 【 0 0 0 7 】

磁気ヘッドの研磨に使用する研磨テープの先行技術としては、例えば特開昭 6 2 - 9 2 2 0 5 号には、非磁性支持体上に、非磁性粉末を含む中間層と、非磁性研磨剤を含む研磨層を順に積層した研磨テープが開示されている。この研磨テープは、2 層構成を採用し、中間層の表面性を粗くする一方、上層研磨層の研磨剤粒子径を細かくすることにより、研磨力を維持しつつヘッド傷の発生を防ぐようにしているが、この研磨テープは磁気ヘッドの仕上げ研磨用であって、表面粗さが  $0.03 \sim 0.3 \mu\text{m}$  であることから、ヘッド摩耗が多くクリーニングとしての適度の研磨を行うことが困難で、クリーニングテープとしての用途には不適當である。上記と同様の磁気ヘッドの研磨テープが、特開昭 6 2 - 9 4 2 7 0 号、特開昭 6 2 - 9 2 2 0 5 号にも開示されている。これらも 2 層構成の研磨層を有するが、適度の研磨によって磁気ヘッドに傷を付けることなく良好なクリーニングを行うことは困難で、クリーニング媒体としては適していないものである。

## 【 0 0 0 8 】

また、磁気ヘッドのクリーニングテープとしては、特開平 6 - 1 3 9 5 3 1 号には、可撓性支持体上に 2 つのクリーニング層を設けた 2 層構成とし、上層クリーニング層のヤング率を下層クリーニング層のヤング率より大きくして、良好なクリーニング性と少ないヘッド摩耗を両立させようとした技術が開示されている。しかし、この先行例のクリーニングテープでは、2 つのクリーニング層共に強磁性粉末を含む構成であり、テープ全体としてのヤング率の異方性が顕著に発生して、メタルテープと蒸着テープを使用した後の磁気ヘッドの形状が異なる際にそれぞれの形状に対し良好なクリーニング性を発揮するのが困難で、特に、クリーニング後の先端形状が鋭くならず、蒸着テープとの良好なヘッド当たりをもち出すことはできず、メタルテープと蒸着テープとの互換性の回復が不十分であるという問題を有している。

## 【 0 0 0 9 】

上記のように磁気ヘッドに形状差があっても、適度にしなやかでかつ良好な表面性を有するクリーニング媒体の使用によって磁気ヘッドの汚れを除去すると共に、磁気ヘッドの形状を整えることができれば蒸着テープのヘッド当たりを良好

にすることが可能であり、メタルテープと蒸着テープとの互換性の回復が十分に図れることが判明した。

#### 【0010】

そこで、本出願人は高密度磁気記録再生装置等の磁気ヘッドに対するクリーニングを行うについて、その形状に沿って摺接してヘッド摩耗が少なく金属ヘッドに使用可能であると共に、磁気ヘッドの形状によらずに良好なクリーニングが行え、かつクリーニング後の磁気ヘッド先端に傷を付けず形状を整えることができ互換性をも良好にした磁気記録装置用クリーニング媒体を提供した。この磁気記録装置用クリーニング媒体は、非磁性支持体上に、主として非磁性無機粉末と結合剤とを含む下層塗布層を設け、その上に少なくとも強磁性粉末による無機粉末と結合剤とを含むクリーニング層を設けてなり、前記下層塗布層に用いる結合剤が少なくともジオールと有機ジイソシアネートを主要原料とした反応生成物であるポリウレタン樹脂からなり、該ポリウレタン樹脂は環状構造を有する短鎖ジオールとエーテル基を含む長鎖ジオールを含むことを特徴とするものであるが、非磁性無機粉末の分散性が不十分なために塗膜強度が十分でなく、クリーニング効果が十分満足したものではないという問題があった。

#### 【0011】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、磁気ヘッドに対するクリーニング力が高く、かつ磁気ヘッドへのキズの発生がなくしかもヘッド磨耗の少ない磁気記録装置用クリーニング媒体を提供することを課題とするものである。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、非磁性支持体上に、主として非磁性無機粉末と結合剤とを含む下層塗布層を設け、その上に少なくとも強磁性粉末による無機粉末と結合剤とを含むクリーニング層を設けてなる磁気記録装置用クリーニング媒体において、前記下層塗布層に用いる結合剤がポリオールと有機ジイソシアネートを主要原料とした反応生成物であるポリウレタン樹脂からなり、該ポリオール成分として前記ポリウレタン樹脂中に、環状構造を有する短鎖ジオール成分を15～40質量%、長



鎖ポリエーテルポリオール成分を10～50質量%、更に分子量500～5000の極性基含有長鎖ポリオール成分を含むことを特徴とする磁気記録装置用クリーニング媒体。

本発明は以下の態様が好ましい。

(1) 極性基含有長鎖ポリオール成分はポリウレタン樹脂に対して極性基が $1 \times 10^{-5} \text{eq/g} \sim 2 \times 10^{-4} \text{eq/g}$ となるように極性基を含むことを特徴とする請求項1の磁気記録装置用クリーニング媒体。

(2) 極性基含有長鎖ポリオール成分は $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $-\text{OPO}_3\text{M}_2$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{N}^+\text{R}_2\text{R}'\text{COO}-$ （ここではMは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、R、R'は炭素数1～12のアルキル基を示す）から選ばれた少なくとも一種の極性基を有することを特徴とする磁気記録装置用クリーニング媒体。

(3) ポリウレタン樹脂がOH基を1分子あたり3個～20個を有することを特徴とする磁気記録装置用クリーニング媒体。

(4) 前記下層塗布層とクリーニング層が、下層塗布層が湿潤状態にある内に、その上にクリーニング層を塗布するウェットオンウェット塗布方式で形成されたことを特徴とする磁気記録装置用クリーニング媒体。

### 【0013】

上記のような本発明によれば、非磁性支持体上に、主として非磁性無機粉末と結合剤とを含む下層塗布層を設け、その上に少なくとも強磁性粉末による無機粉末と結合剤とを含むクリーニング層を設けてなり、下層塗布層にポリオール成分として環状構造を有する短鎖ジオール成分を15～40質量%、長鎖ポリエーテルポリオール成分を10～50質量%、更に分子量500～5000の極性基含有長鎖ポリオール成分を含むポリウレタン樹脂による結合剤を用いたこと、特に分子量500～5000の極性基含有長鎖ポリオール成分を用いたことにより、このポリウレタン樹脂は非磁性粉末の分散性が更に改善されるため、上層に塗布したクリーニング層の表面性が更に向上し、磁気ヘッドに傷を与えることがなく、かつヘッド磨耗量を低くすることができる。さらに、上記結合剤を用いることで塗膜強度が更に高くなり、磁気ヘッドのクリーニングの際に摩擦によって高温になっても、優れたクリーニング力を発揮することができる。

## 【 0 0 1 4 】

なお、公知のポリウレタンでは環状構造やウレタン結合濃度が増加すると溶剤溶解性が低下し、非磁性無機粉末の分散性が低下して下層塗布層の平滑性が低下し、上層クリーニング層の平滑性も低下してしまうが、本発明におけるポリウレタンは溶剤溶解性にも優れており分散性にも優れている利点がある。これは、上記のポリウレタンには親水性のエーテル基が極微量含有しているのに加え、極性基含有長鎖ポリオール成分を含むので溶剤溶解性を低下させずにポリウレタンの非磁性粉末への吸着がしやすくなるために分散性が向上したと考えられる。また、適度な靱性も付与できるので塗膜全体が脆くならないので繰り返し走行性も低下しない利点もある。

## 【 0 0 1 5 】

さらに、前記のような本発明クリーニング媒体によって、クリーニング層を磁気ヘッドの表面に接触摺動させてクリーニングを行うと、強度的に等方性であって、全体的に適度なしなやかさにより、磁気ヘッドの形状が異なっても良好なクリーニング効果が得られる。つまり、強磁性粉末を含むクリーニング層に対して、下層塗布層の非磁性無機粉末は配向しないので強度的に等方性である。このような構成にすることにより、クリーニング媒体のクリーニング層表面性状および磁気ヘッドに対する接触状態が良好となり、磁気ヘッドの磨耗は少ない反面、磁気ヘッドの汚れを短時間で除去するクリーニング性に富むものである。

## 【 0 0 1 6 】

## 【発明の実施の形態】

本発明のクリーニング媒体の基本構造は、非磁性支持体上に、非磁性無機粉末と結合剤とを主成分とする下層塗布層と、その上に少なくとも強磁性粉末による無機粉末と結合剤とを含むクリーニング層を設けてなる。

## 【 0 0 1 7 】

また、好ましくは、前記クリーニング層の厚みが $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、下層塗布層の厚みが $0.2 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 、支持体の厚みが $2.0 \sim 10 \mu\text{m}$ 、クリーニング媒体（クリーニングテープ）としての全体の厚みが $4.0 \sim 15 \mu\text{m}$ である。なお、前記クリーニング層の中心線平均表面粗さ $R_a$ は $1.0 \sim 8.0 \text{ nm}$

が好適であり、支持体表面の中心線平均表面粗さ  $R_a$  は  $0.5 \sim 7.0 \text{ nm}$  が好ましい。

#### 【0018】

次に下層塗布層の詳細な内容について説明する。

下層塗布層に用いる結合剤は、少なくともポリオールと有機ジイソシアネートを主要原料とした反応生成物であるポリウレタン樹脂からなり、該ポリオール成分として前記ポリウレタン樹脂中に、環状構造を有する短鎖ジオール成分を  $15 \sim 40$  質量%、長鎖ポリエーテルポリオール成分を  $10 \sim 50$  質量%、更に分子量  $500 \sim 5000$  の極性基含有長鎖ポリオール成分を含むものである。このポリウレタン樹脂について、説明する。

このポリウレタン樹脂を以下、「本発明用ポリウレタン樹脂」ともいう。

#### 【0019】

まず、本発明用ポリウレタン樹脂の原料である環状構造を有する短鎖ジオール成分としては、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールS、水素化ビスフェノールS、ビスフェノールP、水素化ビスフェノールP、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジオール、ハイドロキノン等の芳香族、脂環族を有するジオール、及びこれらのエチレンオキシドまたは、プロピレンオキシド付加物などから選ぶことができるもので分子量  $500$  未満のものが好ましい。これらの中でも好ましいものとして、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA及びこれらのエチレンオキシド付加物、プロピレンオキシド付加物をあげることができる。更に好ましくは水素化ビスフェノールAである。環状構造を有する短鎖ジオール成分の本発明用ポリウレタン樹脂中の含有量は、 $15 \sim 40$  質量%であり、好ましくは  $20 \sim 35$  質量%である。さらに好ましくは  $22 \sim 30$  質量%である。 $15$  質量%未満では、得られる塗膜が軟らかくなりすぎ十分な強度が得られず、スチル耐久性が低下する。また、 $40$  質量%を超えると、溶剤への溶解性が低下し、強磁性粉末の分散性が低下し、電磁変換特性の優れた磁気記録媒体が得られなくなる。

#### 【0020】

また、本発明用ポリウレタン樹脂の原料である長鎖ポリエーテルポリオール成

分には、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメレングリコールなどのポリアルキレングリコール、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールPなどの環状ジオールにポリエチレンオキド及び又はポリプロピレンオキシドを付加して得られるポリエーテルポリオールなどが用いられる。好ましくは、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、水素化ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、水素化ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物があげられる。分子量は500～5000、好ましくは600～3000である。5000以上では塗膜のTgが低下し、強度も低下し耐久性が低下する。

#### 【0021】

また、本発明用ポリウレタン樹脂中のエーテル含有量は1～5mmol/gであることが好ましい。特に好ましくは2～4mmol/gである。エーテル基の含有量が1mmol/g未満であると非磁性無機粉末への吸着性が低下するために分散性が低下する。5mmol/g以上であると溶剤への溶解性が低下するために分散性が低下する。本発明は、本発明用ポリウレタン樹脂が環状構造を有するので、塗膜強度が高く、耐久性に優れ、溶剤への溶解性に富み分散性に優れる。

#### 【0022】

本発明のポリウレタンの原料である極性基含有長鎖ポリオール成分の極性基としては、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $-\text{OPO}_3\text{M}_2$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{N}^+\text{R}_2\text{R}'\text{COO}^-$ （ここでMは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、R、R'は炭素数1～12のアルキル基を示す）から選ばれるものが用いられる。ポリオール骨格構造としてはポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールなどが用いられる。具体的には、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムイソフタル酸、ナトリウムスルホテレフタル酸、カリウムテレフタル酸、2-ナトリウムスルホ-1,4-ブタンジオール、2-カリウムスルホ-1,4-ブタンジオール、ビス(2-ヒドロキシエチル)ホスフィン酸ナトリウム、ジメチロー

ルプロピオン酸、ジメチロールプロピオン酸ナトリウム、ナトリウムスルホコハク酸などの極性基をもつジカルボン酸またはグリコールを他のグリコール、ジカルボン酸とともに脱水縮合して得られる極性基含有ポリエステルポリオール、上記極性基含有ジオールを開始剤として $\epsilon$ -カプロラクトンなどのラクTONを開環重合して得られる極性基含有ポリエステルポリオールや極性基含有ジオールにエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドを付加した極性基含有ポリエーテルジオールなどがある。

## 【0023】

上記ポリエステルポリオールに用いられる他のグリコールとしては エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等の脂肪族グリコールやシクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノールなどの脂環族グリコールがある。他のジカルボン酸としてはコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの脂肪族あるいは芳香族ジカルボン酸が用いられる。

## 【0024】

好ましいものとしては例えば5-ナトリウムスルホイソフタル酸／イソフタル酸／ネオペンチルグリコールを脱水縮合して得たポリエステルポリオール、5-カリウムスルホイソフタル酸のエチレンオキシド付加物を開始剤として $\epsilon$ -カプロラクTONを開環重合したポリエステルポリオール、2-ナトリウムスルホ-1, 4-ブタンジオールにプロピレンオキシドを付加したポリエーテルポリオールなどが挙げられる。分子量は500～5000で、好ましくは600～2500である。このポリオールを用いてポリウレタン中に極性基を導入するとポリウレタン分子中の極性基の分布が小さくなり、分散性、分散安定性が向上する。分子量が大きすぎるとポリウレタン中に導入できる極性基量が少なくなり分散性が低下する。ポリウレタン中の極性基の量は、極性基の量が $1 \times 10^{-5}$  eq/g～ $2 \times 10^{-4}$  eq/gとなるように極性基を含むのが好ましい。多くなると極性基間

の会合により溶液の粘度が上昇し分散性が低下する傾向がある。

#### 【0025】

本発明用ポリウレタン樹脂のガラス転移温度 $T_g$ は、好ましくは $45 \sim 120^\circ\text{C}$ であり、さらに好ましくは、 $50 \sim 90^\circ\text{C}$ である。これ以上の温度のものは塗膜強度が小さく、走行耐久性が低下し、 $120^\circ\text{C}$ 以上のものは、カレンダー成形性が低下し、電磁変換特性が低下する。また、本発明用ポリウレタン樹脂の質量平均分子量は $10,000 \sim 200,000$ であり、 $10,000 \sim 100,000$ が好ましく、 $20,000 \sim 800,000$ がさらに好ましく、 $30,000 \sim 70,000$ が特に好ましい。これらの質量平均分子量が $10,000$ より小さいと塗膜強度が低下し、走行耐久性が低下する傾向がある。これらの質量平均分子量が $200,000$ 以上であると溶剤への溶解性が低下し、分散性が低下する傾向がある。

#### 【0026】

また、本発明用ポリウレタン樹脂に用いる短鎖ジオールとして、上記以外のジオールを併用することができる。具体的には、エチレングリコール、1,3-プロピレンジオール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,2-ジメチルプロパンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール等の脂肪族ジオール、脂環族ジオール等がある。

#### 【0027】

また、本発明用ポリウレタン樹脂の原料として含まれる有機ジイソシアネート化合物の例としては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、キシレン-1,4-ジイソシアネート、キシレン-1,3-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-1,4-ジイソシアネート、ナ

フチレン-1, 5-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添化トリレンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート等を挙げることができる。ポリウレタンに含まれるジイソシアネート化合物は、結合剤中に10～50質量%の範囲で含有されていることが好ましく、さらに好ましくは20～40質量%の範囲である。

## 【0028】

本発明用ポリウレタン樹脂に塩化ビニル系の合成樹脂を併用しても良い。併用することができる塩化ビニル系樹脂の重合度は100～600が好ましく、200～450が特に好ましい。塩化ビニル系樹脂はビニル系モノマー、例えば酢酸ビニル、ビニルアルコール、塩化ビニリデン、アクリロニトリルなどを共重合させたものでもよい。また、ニトロセルロース樹脂などのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂等を併用しても良く、これらは、単独でも組み合わせでも使用することができる。他の合成樹脂を併用する場合には、本発明用ポリウレタン樹脂は、結合剤中に10～100質量%を含有されていることが好ましく、さらに好ましくは20～100質量%の量である。特に好ましくは50～100質量%の量である。10質量%以下では溶媒への溶解性が低下し、分散性が低下する。

## 【0029】

また塩化ビニル系樹脂は、結合剤中に10～80質量%含有されていることが好ましく、さらに好ましくは20～70質量%の量である。特に好ましくは30～60質量%の量である。下層塗布層には結合剤とともに硬化剤を用いることができる。硬化剤としてはポリイソシアネート硬化剤、エポキシ硬化剤などがあるがポリイソシアネート硬化剤が好ましい。ポリイソシアネート硬化剤の例としては前記有機ジイソシアネート化合物、前記ジイソシアネートとトリメチロールプロパン、グリセリンなど多価アルコールとの反応物、たとえばトリレンジイソシ

アネート 3 モルとトリメチロールプロパン 1 モルとの反応生成物、キシリレンジイソシアネートあるいは、ヘキサメチレンジイソシアネート 3 モルとトリメチロールプロパン 1 モルとの反応生成物などがある。またジイソシアネート化合物を重合したイソシアヌレート型のポリイソシアネートとしてトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの 3、5、7 量体がある。また MDI の多量体であるポリメリック MDI などがある。また、電子線照射による硬化処理を行う場合には、ウレタンアクリレート等のような反応性二重結合を有する化合物を使用することができる。

## 【 0 0 3 0 】

下層塗布層に含まれるポリイソシアネート化合物は、結合剤中に 1 0 ～ 5 0 質量%の範囲で含有されていることが好ましく、さらに好ましくは 2 0 ～ 4 0 質量%の範囲である。また、電子線照射による硬化処理を行う場合には、ウレタンアクリレート等のような反応性二重結合を有する化合物を使用することができる。

## 【 0 0 3 1 】

樹脂成分と硬化剤との合計（すなわち結合剤）の質量は、非磁性無機粉末 1 0 0 質量部に対して、通常 1 5 ～ 4 0 質量部の範囲内にあることが好ましく、さらに好ましくは 2 0 ～ 3 0 質量部である。

## 【 0 0 3 2 】

本発明の下層塗布層に用いられる非磁性無機粉末は、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物等の無機質化合物から選択することができる。

## 【 0 0 3 3 】

無機化合物としては、例えば、 $\alpha$  化率 9 0 % 以上の  $\alpha$  - アルミナ、 $\beta$  - アルミナ、 $\gamma$  - アルミナ、 $\theta$  - アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 $\alpha$  - 酸化鉄、ゲータイト、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイド、酸化チタン、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化タングステン、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデンなどが単独または組み合わせで使用される。特に好ましいのは、入手の容易さ、コスト、粒度分布の小ささ、機能付与の手段が多いことなど



から、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、硫酸バリウムであり、更に好ましいのは二酸化チタン、 $\alpha$ 酸化鉄である。

## 【0034】

これら非磁性無機粉末の粒子サイズは $0.005 \sim 2 \mu\text{m}$ が好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる非磁性無機粉末を組み合わせたり、単独の非磁性無機粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。とりわけ好ましいのは非磁性無機粉末の粒子サイズは $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ である。タップ密度は $0.05 \sim 2 \text{ g/ml}$ 、好ましくは $0.2 \sim 1.5 \text{ g/ml}$ である。非磁性無機粉末の含水率は $0.1 \sim 5$ 質量%、好ましくは $0.2 \sim 3$ 質量%、更に好ましくは $0.3 \sim 1.5$ 質量%である。非磁性無機粉末のpHは $2 \sim 11$ であるが、pHは $5 \sim 10$ の間が特に好ましい。非磁性無機粉末の比表面積は $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $5 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ 、更に好ましくは $10 \sim 65 \text{ m}^2/\text{g}$ である。非磁性無機粉末の結晶子サイズは $0.004 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.04 \sim 0.1 \mu\text{m}$ が更に好ましい。DBPを用いた吸油量は $5 \sim 100 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、好ましくは $10 \sim 80 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、更に好ましくは $20 \sim 60 \text{ ml}/100 \text{ g}$ である。比重は $1 \sim 12$ 、好ましくは $3 \sim 6$ である。形状は針状、球状、多面体状、板状のいずれでも良いが、粒状非磁性無機粉末の場合には平均粒径が $0.08 \mu\text{m}$ 以下のものを無機粉末全体に対して50質量%以上含むのが望ましく、また、針状非磁性無機粉末の場合には平均長軸長が $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ で針状比が $3 \sim 20$ のものを無機粉末全体に対して50質量%以上含むのが好適である。

## 【0035】

強熱減量は20質量%以下であることが好ましく、本来ないことが最も好ましいと考えられる。本発明に用いられる上記無機粉末のモース硬度は4以上、10以下のものが好ましい。これらの粉体表面のラフネスファクターは $0.8 \sim 1.5$ が好ましく、更に好ましいラフネスファクターは $0.9 \sim 1.2$ である。無機粉末のSA（ステアリン酸）吸着量は $1 \sim 20 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、更に好ましくは $2 \sim 15 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ である。下層塗布層非磁性無機粉末の $25^\circ\text{C}$ での水への湿潤熱は $200 \sim 600 \text{ mJ}/\text{m}^2$ の範囲にあることが好ましい。また、この湿潤熱

の範囲にある溶媒を使用することができる。100～400℃での表面の水分子の量は1～10個/100Åが適当である。水中での等電点のpHは3～6の間にあることが好ましい。

## 【0036】

これらの非磁性無機粉末の表面は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ で表面処理が施されたものが好ましい。特に分散性に好ましいのは $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ であるが、更に好ましいのは $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ である。これらは組み合わせて使用しても良いし、単独で用いることもできる。また、目的に応じて共沈させた表面処理層を用いても良いし、先ずアルミナで処理した後にその表層をシリカで処理する方法、またはその逆の方法を採ることもできる。また、表面処理層は目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。

## 【0037】

本発明の下層塗布層に用いられる非磁性無機粉末の具体的な例としては、昭和電工社製ナノタイト、住友化学社製HIT-100、ZAG1、戸田工業社製 $\alpha$ ヘマタイト、DPN-250、DPN-250BX、DPN-245、DPN-270BX、DPN-550BX、石原産業社製酸化チタンTTO-51B、TTO-55A、TTO-55B、TTO-55C、TTO-55S、TTO-55D、SN-100、 $\alpha$ ヘマタイトE270、E271、E300、チタン工業社製STT-4D、STT-30D、STT-30、STT-65C、テイカ製MT-100S、MT-100T、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-100F、MT-500HD、堺化学社製FINEX-25、BF-1、BF-10、BF-20、ST-M、同和鉱業社製DEFIC-Y、DEFIC-R、日本アエロジル社製AS2BM、 $\text{TiO}_2\text{P25}$ 、宇部興産社製100A、500A、チタン工業製Y-LOP及びそれを焼成したものが挙げられる。

## 【0038】

上記のうち特に好ましい非磁性無機粉末は、 $\alpha$ -酸化鉄と二酸化チタンである

。α-酸化鉄（ヘマタイト）は、以下のような諸条件の基で得られたものが使用できる。まず、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子粉末は、次の方法により前駆体粒子としての針状ゲータイト粒子を得る。第1の方法としては、第一鉄水溶液に等量以上水酸化アルカリ水溶液を加えて得られる水酸化第一鉄コロイドを含む懸濁液をpH 11以上にて80℃以下の温度で酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより針状ゲータイト粒子を生成させる方法。第2の方法としては、第一鉄塩水溶液と炭酸アルカリ水溶液とを反応させて得られる $\text{FeCO}_3$  を含む懸濁液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより紡錘状を呈したゲータイト粒子を生成させる方法。第3の方法としては、第一鉄塩水溶液に等量未満の水酸化アルカリ水溶液または炭酸アルカリ水溶液を添加して得られる水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより針状ゲータイト核粒子を生成させ、次いで、該針状ゲータイト核粒子を含む第一鉄塩水溶液に、該第一鉄塩水溶液中の $\text{Fe}^{2+}$  に対し等量以上の水酸化アルカリ水溶液を添加した後、酸素含有ガスを通気して前記針状ゲータイト核粒子を成長させる方法。第4の方法としては、第一鉄水溶液と等量未満の水酸化アルカリまたは炭酸アルカリ水溶液を添加して得られる水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより針状ゲータイト核粒子を生成させ、次いで、酸性乃至中性領域で前記針状ゲータイト核粒子を成長させる方法等である。なお、ゲータイト粒子の生成反応中に粒子粉末の特性向上等のために通常添加されているNi, Zn, P, Si等の異種元素が添加されていても支障はない。

#### 【0039】

そして、前駆体粒子である前記針状ゲータイト粒子を200～500℃の温度範囲で脱水するか、必要に応じて、更に350～800℃の温度範囲で加熱処理により焼き鈍しをして針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子を得る。なお、脱水または焼き鈍しされる針状ゲータイト粒子が表面にP, Si, B, Zr, Sb等の焼結防止剤が付着していても支障はない。また、350～800℃の温度範囲で加熱処理により焼き鈍しをするのは、脱水されて得られた針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子の粒子表面に生じている空孔を焼き鈍しにより、粒子の極表面を溶融させて空孔をふさい

で平滑な表面形態とさせることが好ましいからである。

#### 【0040】

本発明において用いられる  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子粉末は前記脱水または焼き鈍しをして得られた針状  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子を水溶液中に分散して懸濁液とし、Al 化合物を添加し pH 調整をして前記  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子の粒子表面に前記添加化合物を被覆した後、濾過、水洗、乾燥、粉碎、必要により更に脱気・圧密処理等を施すことにより得られる。用いられる Al 化合物は酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム塩やアルミン酸ソーダ等のアルミン酸アルカリ塩を使用することができる。この場合の Al 化合物添加量は  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子粉末に対して Al 換算で 0.01～50 質量%である。0.01 質量%未満である場合には、結合剤樹脂中における分散が不十分であり、50 質量%を超える場合には粒子表面に浮遊する Al 化合物同士が相互作用するために好ましくない。

#### 【0041】

本発明における下層塗布層の非磁性無機粉末においては、Al 化合物と共に Si 化合物を始めとして、P, Ti, Mn, Ni, Zn, Zr, Sn, Sb から選ばれる化合物の 1 種または 2 種以上を用いて被覆することもできる。Al 化合物と共に用いるこれらの化合物の添加量はそれぞれ  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子粉末に対して 0.01～50 質量%の範囲である。0.01 質量%未満である場合には添加による分散性向上の効果が殆どなく、50 質量%を超える場合には、粒子表面以外に浮遊する化合物同士が相互作用をするために好ましくない。

#### 【0042】

また、下層塗布層に使用する二酸化チタンの製法に関しては、以下の通りである。これらの酸化チタンの製法は主に硫酸法と塩素法がある。硫酸法はイルミナイトの源鉱石を硫酸で蒸解し、Ti, Fe などを硫酸塩として抽出する。硫酸鉄を晶析分離して除き、残りの硫酸チタンル溶液を濾過精製後、熱加水分解を行って、含水酸化チタンを沈澱させる。これを濾過洗浄後、夾雑不純物を洗浄除去し、粒径調節剤などを添加した後、80～1000℃で焼成すれば粗酸化チタンとなる。ルチル型とアナターゼ型は加水分解の時に添加される核剤の種類によりわ

けられる。この粗酸化チタンを粉碎、整粒、表面処理などを施して作成する。塩素法は原鉱石は天然ルチルや合成ルチルが用いられる。鉱石は高温還元状態で塩素化され、 $Ti$ は $TiCl_4$ に $Fe$ は $FeCl_2$ となり、冷却により固体となった酸化鉄は液体の $TiCl_4$ と分離される。得られた粗 $TiCl_4$ は精留により精製した後核生成剤を添加し、 $1000^{\circ}C$ 以上の温度で酸素と瞬間的に反応させ、粗酸化チタンを得る。この酸化分解工程で生成した粗酸化チタンに顔料的性質を与えるための仕上げ方法は硫酸法と同じである。

## 【0043】

表面処理は上記酸化チタン素材を乾式粉碎後、水と分散剤を加え、湿式粉碎、遠心分離により粗粒分級が行われる。その後、微粒スラリーは表面処理槽に移され、ここで金属水酸化物の表面被覆が行われる。まず、所定量の $Al$ 、 $Si$ 、 $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Sb$ 、 $Sn$ 、 $Zn$ などの塩類水溶液を加え、これを中和する酸、またはアルカリを加えて、生成する含水酸化物で酸化チタン粒子表面を被覆する。副生する水溶性塩類はデカンテーション、濾過、洗浄により除去し、最終的にスラリー $pH$ を調節して濾過し、純水により洗浄する。洗浄済みケーキはスプレードライヤーまたはバンドドライヤーで乾燥される。最後にこの乾燥物はジェットミルで粉碎され、製品になる。また、水系ばかりでなく酸化チタン粉末に $AlCl_3$ 、 $SiCl_4$ の蒸気を通じその後水蒸気を流入して $Al$ 、 $Si$ 表面処理を施すことも可能である。その他の顔料の製法については、G.D.Parfitt and K.S.W.Sing"Characterization of Powder Surfaces"Academic Press,1976を参考にすることができる。

## 【0044】

上記のような非磁性無機粉末にはカーボンブラックを併用してもよく、このカーボンブラックを下層塗布層に混合させることで、公知の効果である表面電気抵抗 $R_s$ を下げて帯電防止効果を得ること、光透過率を小さくすることができると共に、所望のマイクロビッカース硬度を得ることができる。下層塗布層のマイクロビッカース硬度は通常、 $25 \sim 60 \text{ kg/mm}^2$  ( $\cong 245 \sim 588 \text{ MPa}$ )、好ましくはヘッド当たりを調整するために、 $30 \sim 50 \text{ kg/mm}^2$  ( $\cong 294 \sim 490 \text{ MPa}$ )であり、NEC製薄膜硬度計HMA-400を用いて、稜角 $80^{\circ}$ 度、

先端半径  $0.1\ \mu\text{m}$  のダイヤモンド製三角錐針を圧子先端に用いて測定する。

【0045】

使用できるカーボンブラックとしては、ゴム用ファーンズ、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック等があげられる。これらのカーボンブラックの比表面積は  $100\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $150\sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量は  $20\sim 400\text{ ml}/100\text{g}$ 、好ましくは  $30\sim 200\text{ ml}/100\text{g}$  である。カーボンブラックの一次粒子径は  $10\sim 80\text{ nm}$ 、好ましくは  $10\sim 50\text{ nm}$ 、さらに好ましくは  $10\sim 40\text{ nm}$  である。カーボンブラックの pH は  $2\sim 10$ 、含水率は  $0.1\sim 10\%$ 、タップ密度は  $0.1\sim 1\text{ g}/\text{ml}$  が好ましい。

【0046】

本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としては、キャボット社製の BLACKPEARLS 2000, 1300, 1000, 900, 800, 880, 700, VULCAN XC-72、三菱化成工業社製の #3050B, 3150B, 3250B, #3750B, #3950B, #950, #650B, #970B, #850B, MA-600, MA-230, #4000, #4010、コンロンビアカーボン社製の CONDUCTEX SC, RAVEN 8800, 8000, 7000, 5750, 5250, 3500, 2100, 2000, 1800, 1500, 1255, 1250、アクソー社製のケッチェンブラック EC などがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。

【0047】

これらのカーボンブラックは前記非磁性無機粉末に対して  $5\sim 49$  質量%の範囲、非磁性層総質量の  $40\%$  を越えない範囲で使用できる。これらのカーボンブラックは単独、または組み合わせで使用することができる。本発明で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編を参考にすることができる。

【0048】

また、下層塗布層には、有機質粉末を目的に応じて添加することもできる。例えば、アクリルスチレン系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、フタロシアニン系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂も使用することができる。その製法は特開昭 6 2 - 1 8 5 6 4 号、特開昭 6 0 - 2 5 5 8 2 7 号に記されているようなものが使用できる。

## 【 0 0 4 9 】

その他、下層塗布層の潤滑剤、分散剤、添加剤、溶剤、分散方法その他は磁性層のそれが適用できる。特に、添加剤、分散剤の添加量、種類に関しては磁性層に関する公知技術が適用できる。

## 【 0 0 5 0 】

次に上層のクリーニング層に関する詳細な説明をする。まず、クリーニング層に混合する無機粉末としては強磁性粉末を含み、この強磁性粉末としては、 $\gamma$ -FeO<sub>x</sub> ( $x=1.33\sim1.5$ )、Co変性 $\gamma$ -FeO<sub>x</sub> ( $x=1.33\sim1.5$ )、 $\alpha$ -FeまたはNiまたはCoを主成分(75%以上)とする強磁性合金粉末、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライトなど公知の強磁性粉末が使用できるが、 $\alpha$ -Feを主成分とする強磁性合金粉末が好ましい。これらの強磁性粉末には所定の原子以外に、Al, Si, S, Sc, Ca, Ti, V, Cr, Cu, Y, Mo, Rh, Pd, Ag, Sn, Sb, Te, Ba, Ta, W, Re, Au, Hg, Pb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, P, Co, Mn, Zn, Ni, Sr, B, Mgなどの原子を含んでもかまわない。特に、メタル磁性体の場合はAl, Si, Ca, Y, Ba, La, Nd, Co, Ni, Bが $\alpha$ -Fe以外に含まれる元素として重要である。とりわけ、Si, Al, Yが表面処理や焼結防止剤として重要である。CoはFeに対し2~40質量%含有したものが好ましい。Si, Al, Yは0~10質量%の間で含まれる。これらの強磁性粉末には後で述べる分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤などで分散前あらかじめ処理を行ってもかまわない。具体的には、特公昭 4 4 - 1 4 0 9 0 号、特公昭 4 5 - 1 8 3 7 2 号、特公昭 4 7 - 2 2 0 6 2 号、特公昭 4 7 - 2 2 5 1 3 号、特公昭 4 6 - 2 8 4 6 6 号、特公昭 4 6 - 3 8 7 5 5 号、特公昭 4 7 - 4

286号、特公昭47-12422号、特公昭47-17284号、特公昭47-18509号、特公昭47-18573号、特公昭39-10307号、特公昭48-39639号、米国特許3026215号、同3031341号、同3100194号、同3242005号、同3389014号などに記載されている。

## 【0051】

上記強磁性粉末の中で強磁性合金微粉末については少量の水酸化物、または酸化物を含んでもよい。強磁性合金微粉末の公知の製造方法により得られたものを用いることができ、下記の方法を挙げることができる。複合有機酸塩（主としてシュウ酸塩）と水素などの還元性気体で還元する方法、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元してFeあるいはFe-Co粒子などを得る方法、金属カルボニル化合物を熱分解する方法、強磁性金属の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸塩あるいはヒドラジンなどの還元剤を添加して還元する方法、金属を低圧の不活性気体中で蒸発させて微粉末を得る方法などである。このようにして得られた強磁性合金粉末は公知の徐酸化処理、すなわち有機溶剤に浸漬したのち乾燥させる方法、有機溶剤に浸漬したのち酸素含有ガスを送り込んで表面に酸化膜を形成したのち乾燥させる方法、有機溶剤を用いず酸素ガスと不活性ガスの分圧を調整して表面に酸化皮膜を形成する方法のいずれを施したものでも用いることができる。

## 【0052】

本発明のクリーニング層の強磁性粉末をBET法による比表面積で表せば $45 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは $50 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ である。 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下または $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上では表面性が得にくく好ましくない。本発明のクリーニング層の強磁性粉末の結晶子サイズは $300 \sim 100 \text{ \AA}$ であり、好ましくは $250 \sim 100 \text{ \AA}$ 、更に好ましくは $200 \sim 140 \text{ \AA}$ である。

## 【0053】

強磁性粉末の飽和磁化 $\sigma_s$ は $100 \sim 180 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ が好ましく、さらに好ましくは $110 \sim 170 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 、更に好ましくは $125 \sim 160 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ である。強磁性粉末の抗磁力 $H_c$ は $500 \sim 3000 \text{ Oe}$ （ $\approx 40 \sim$



240 kA/m) が好ましい。角型比は0.6~0.98が好ましく、クリーニング層の磁化量は30~300 mT・ $\mu$ mが好ましい。一方、強磁性粉末の針状比は4~18が好ましく、更に好ましくは5~12である。強磁性粉末の含水率は0.01~2%とするのが好ましい。結合剤の種類によって強磁性粉末の含水率は最適化するのが好ましい。

## 【0054】

強磁性粉末のpHは用いる結合剤との組み合わせにより最適化することが好ましい。その範囲は4~12であるが、好ましくは6~10である。強磁性粉末は必要に応じ、Al, Si, Pまたはこれらの酸化物などで表面処理を施してもかまわない。その量は強磁性粉末に対し0.1~10%であり表面処理を施すと脂肪酸などの潤滑剤の吸着が100 mg/m<sup>2</sup>以下になり好ましい。強磁性粉末には可溶性のNa, Ca, Fe, Ni, Srなどの無機イオンを含む場合がある。これらは、本質的に無い方が好ましいが、200 ppm以下であれば特に特性に影響を与えることは少ない。また、強磁性粉末は空孔が少ないほうが好ましくその値は20容量%以下、さらに好ましくは5容量%以下である。

## 【0055】

クリーニング層に使用される結合剤としては、従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化系樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用される。また、本発明用ポリウレタン樹脂も併用されることが好ましい。熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が-100~150℃、数平均分子量が1,000~200,000、好ましくは10,000~100,000、重合度が約50~1,000程度のものである。

## 【0056】

このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬

化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。これらの樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の電子線硬化型樹脂を下層塗布層、または上層クリーニング層に使用することも可能である。

## 【0057】

これらの例とその製造方法については特開昭62-256219号に詳細に記載されている。以上の樹脂は単独または組み合わせて使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体の中から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂の組み合わせ、またはこれらにポリイソシアネートを組み合わせたものがあげられる。ポリウレタン樹脂の構造はポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタン、ポリオレフィンポリウレタンなど公知のものが使用できる。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るためには必要に応じ、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{P}=\text{O}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{O}-\text{P}=\text{O}(\text{OM})_2$ （以上につきMは水素原子またはアルカリ金属塩基）、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NR}^2$ 、 $-\text{N}^+\text{R}^3$ （Rは炭化水素基）、エポキシ基、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{CN}$ 、スルホベタイン、ホスホベタイン、カルボキシベタインなどから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをを用いることが好ましい。このような極性基の量は $10^{-1} \sim 10^{-8}$ モル/gであり、好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-6}$ モル/gである。

## 【0058】

本発明に用いられるこれらの結合剤の具体的な例としてはユニオンカーバイト社製のVAGH, VYHH, VMCH, VAGF, VAGD, VROH, VYES, VYNC, VMCC, XYHL, XYSG, PKHH, PKHJ, PKHC

、PKFE、日信化学工業社製のMPR-TA、MPR-TA5、MPR-TAL、MPR-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、MPR-TAO、電気化学社製の1000W、DX80、DX81、DX82、DX83、100FD、日本ゼオン社製のMR-104、MR-105、MR110、MR100、400X-110A、日本ポリウレタン社製のニッポランN2301、N2302、N2304、大日本インキ社製のパンデックスT-5105、T-R3080、T-5201、バーノックD-400、D-210-80、クリスボン6109、7209、東洋紡社製のバイロンUR8200、UR8300、UR8600、大日精化社製のダイフェラミン4020、5020、5100、5300、9020、9022、7020、三菱化学社製のMX5004、三洋化成社製のサンプルンSP-150、TIM-3003、TIM-3005、旭化成社製のサランF310、F210などがあげられる。この中でMR-104、MR110、MPR-TAO、MPR-TA、UR-8200、UR8300、TIM-3005が好ましい。

## 【0059】

本発明のクリーニング層に用いられる結合剤は強磁性粉末を含む無機粉末に対し、5～24質量%の範囲、好ましくは8～22質量%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は5～30質量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は2～20質量%、ポリイソシアネートは2～20質量%の範囲でこれらを組み合わせて用いるのが好ましい。特に、クリーニング層にポリイソシアネートを含まず、下層塗布層にポリイソシアネートを含む構成が望ましい。

## 【0060】

本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、破断伸びが $100 \sim 2000\%$ 、破断応力は $0.05 \sim 10 \text{ Kg/mm}^2$  ( $\cong 0.49 \sim 98 \text{ MPa}$ )、降伏点は $0.05 \sim 10 \text{ Kg/mm}^2$  ( $\cong 0.49 \sim 98 \text{ MPa}$ ) が好ましい。

## 【0061】

本発明のクリーニング媒体は二層以上からなる。従って、結合剤量、結合剤中に占める塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート、あるいは

それ以外の樹脂の量、クリーニング層を形成する各樹脂の分子量、極性基量、あるいは先に述べた樹脂の物理特性などを必要に応じ下層塗布層とクリーニング層とで変えることはもちろん可能であり、公知技術を適用できる。

#### 【0062】

前記クリーニング層に用いるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1・5-ジイソシアネート、o-トルイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン社製のコロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL、武田薬品社製のタケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル社製のデスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールN、デスモジュールHL、大日本インキ社製のバーノックD502等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組み合わせで下層塗布層、上層クリーニング層共に用いることができる。

#### 【0063】

本発明のクリーニング層にも下層塗布層と同様にカーボンブラックを無機粉末として混合してもよく、このカーボンブラックはゴム用ファーンエス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。比表面積は $5 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、DBP吸油量は $10 \sim 400 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 、粒子径は $5 \text{ m}\mu \sim 300 \text{ m}\mu$ 、pHは2~10、含水率は0.1~10%、タップ密度は $0.1 \sim 1 \text{ g} / \text{cc}$ が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製のBLACK PEARLS 2000、1300、1000、900、800、700、VULCAN XC-72、旭カーボン社製の#80、#60、#55、#50、#35、三菱化成工業社製の#2400

B、#2300、#5、#900、#950、#970、#1000、#30、#40、#10B、コンロンビアカーボン社製、CONDUCTEX SC、RAVEN 150、50、40、15などがあげられる。カーボンプラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンプラックをクリーニング層用塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンプラックは単独、または組み合わせで使用することができる。

## 【0064】

カーボンプラックを使用する場合は強磁性粉末に対する量の5質量%以下で用いることが好ましい。カーボンプラックはクリーニング層の帯電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンプラックにより異なる。従って本発明に使用されるこれらのカーボンプラックはクリーニング層、下層塗布層でその種類、量、組み合わせを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。

## 【0065】

また、前記クリーニング層には無機粉末として研磨剤を含んでもよく、この研磨剤としては、 $\alpha$ 化率90%以上の $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 $\alpha$ -酸化鉄、コランダム、人造ダイヤモンド、窒化珪素、炭化珪素チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素など、モース硬度6以上の公知の材料が単独または組み合わせで使用される。また、これらの研磨剤どうしの複合体（研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの）を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが主成分が90%以上であれば効果にかわりはない。研磨剤の具体的な例としては、住友化学社製のAKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT-50、HIT-60、HiT-60A、HIT-70A、HIT-80、HIT-80G、HIT-100、日本化学工業社製のG5、G7、S-1、戸田工業社製のTF-100、TF-140などがあげられる。

## 【0066】

これら研磨剤の粒子サイズは $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ が好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組み合わせたり、単独の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。タップ密度は $0.3 \sim 2 \text{ g/cc}$ 、含水率は $0.1 \sim 5\%$ 、PHは $2 \sim 11$ 、比表面積は $1 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、が好ましい。本発明に用いられる研磨剤の形状は針状、球状、サイコロ状のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものがクリーニング性が高く好ましい。クリーニング層の無機粉末としての研磨剤の配合量は、前記強磁性粉末 $100$ 質量%に対して $1 \sim 45$ 質量%である。本発明に用いられる研磨剤は前述の下層塗布層、上層クリーニング層で種類、量および組み合わせを変え、目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。これらの研磨剤はあらかじめ結合剤で分散処理したのち磁性塗料中に添加してもかまわない。本発明のクリーニング媒体のクリーニング層表面およびクリーニング層端面に存在する研磨剤は $5 \text{ 個}/100 \mu\text{m}^2$ 以上が好ましい。

#### 【0067】

本発明の下層塗布層またはクリーニング層に使用される添加剤としては、潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果などをもつものが使用される。二硫化モリブデン、二硫化タングステングラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコンオイル、極性基をもつシリコン、脂肪酸変性シリコン、フッ素含有シリコン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル燐酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数 $10 \sim 24$ の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、および、これらの金属塩（Li, Na, K, Cuなど）または、炭素数 $12 \sim 22$ の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数 $12 \sim 22$ のアルコキシアルコール、炭素数 $10 \sim 24$ の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）と炭素数 $2 \sim 12$ の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）とからなるモノ脂肪

酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数 8 ～ 2 2 の脂肪酸アミド、炭素数 8 ～ 2 2 の脂肪族アミンなどが使用できる。

## 【 0 0 6 8 】

これらの具体例としてはラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ステアリン酸ブチル、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸イソオクチル、ミリスチン酸オクチル、ステアリン酸ブトキシエチル、アンヒドロソルビタンモノステアレート、アンヒドロソルビタンジステアレート、アンヒドロソルビタントリステアレート、オレイルアルコール、ラウリルアルコールがあげられる。また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、燐酸、硫酸エステル基、燐酸エステル基などの酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または燐酸エステル類、アルキルベダイン型等の両性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」（産業図書株式会社発行）に詳細に記載されている。これらの潤滑剤、帯電防止剤等は必ずしも 1 0 0 % 純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は 3 0 % 以下が好ましく、さらに好ましくは 1 0 % 以下である。

## 【 0 0 6 9 】

本発明で使用されるこれらの潤滑剤、界面活性剤は下層塗布層、クリーニング層でその種類、量を必要に応じ使い分けることができる。例えば、下層塗布層、クリーニング層で融点の異なる脂肪酸を用い表面へのにじみ出しを制御するか、沸点や極性の異なるエステル類を用い表面へのにじみ出しを制御するか、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させるか、潤滑剤の添加量を下層塗布層で多くして潤滑効果を向上させることなどが考えられ、無論ここに示した例

のみに限られるものではない。

【0070】

また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、塗料製造のどの工程で添加してもかまわない。例えば、混練工程前に無機粉末と混合する場合、無機粉末と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。また、目的に応じてクリーニング層を塗布した後、同時または逐次塗布で、添加剤の一部または全部を塗布することにより目的が達成される場合がある。また、目的によってはカレンダー処理した後、またはスリット終了後、クリーニング層表面に潤滑剤を塗布することもできる。

【0071】

本発明で使用されるこれら潤滑剤の商品例としては、日本油脂社製のNAA-102, NAA-415, NAA-312, NAA-160, NAA-180, NAA-174, NAA-175, NAA-222, NAA-34, NAA-35, NAA-171, NAA-122, NAA-142, NAA-160, NAA-173K, ヒマシ硬化脂肪酸, NAA-42, NAA-44, カチオンSA, カチオンMA, カチオンAB, カチオンBB, ナイミーンL-201, ナイミーンL-202, ナイミーンS-202, ノニオンE-208, ノニオンP-208, ノニオンS-207, ノニオンK-204, ノニオンNS-202, ノニオンNS-210, ノニオンHS-206, ノニオンL-2, ノニオンS-2, ノニオンS-4, ノニオンO-2, ノニオンLP-20R, ノニオンPP-40R, ノニオンSP-60R, ノニオンOP-80R, ノニオンOP-85R, ノニオンLT-221, ノニオンST-221, ノニオンOT-221, モノグリMB, ノニオンDS-60, アノンBF, アノンLG, ブチルステアレート, ブチルラウレート, エルカ酸、関東化学社製のオレイン酸、竹本油脂社製のFAL-205, FAL-123、新日本理化社製のエヌジェルブLO, エヌジョルブIPM, サンソサイザーE4030、信越化学社製のTA-3, KF-96, KF-96L, KF96H, KF410, KF420, KF965, KF54, KF50, KF56, KF907, KF851, X-22-819, X-22-8



22, KF905, KF700, KF393, KF-857, KF-860, KF-865, X-22-980, KF-101, KF-102, KF-103, X-22-3710, X-22-3715, KF-910, KF-3935、ライオンアーマー社製のアーマイドP、アーマイドC、アーモスリップCP、ライオン油脂社製のデュオミンTDO、日清製油社製のBA-41G、三洋化成社製のプロファン2012E、ニューポールPE61、イオネットMS-400、イオネットMO-200、イオネットDL-200、イオネットDS-300、イオネットDS-1000、イオネットDO-200などが挙げられる。

## 【0072】

本発明の下層塗布層およびクリーニング層で用いられる有機溶媒は任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノール等のアルコール類、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコール等のエステル類、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン等のグリコールエーテル系、ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼン等の芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロルヒドリン、ジクロルベンゼン等の塩素化炭化水素類、N, N-ジメチルホルムアミド、ヘキサン等のものが使用できる。これら有機溶媒は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、水分等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。

## 【0073】

本発明で用いる有機溶媒はクリーニング層と下層塗布層でその種類は同じであることが好ましいが、その添加量は変えてもかまわない。下層塗布層に表面張力の高い溶媒（シクロヘキサノン、ジオキサンなど）を用い塗布の安定性を向上するのが好ましく、具体的にはクリーニング層の溶剤組成の算術平均値が下層塗布

層の溶剤組成の算術平均値を下回らないことが肝要である。分散性を向上させるためにはある程度極性が強い方が好ましく、溶剤組成の内、誘電率が15～20の溶剤が50質量%以上含まれることが好ましい。また、溶解パラメータは8～11であることが好ましい。

## 【0074】

本発明のクリーニングテープの厚み構成は、非磁性支持体が2.0～10 $\mu$ mと薄いもので有効である。クリーニング層と下層塗布層を合わせた厚みは非磁性支持体の厚みの1/100～2倍の範囲で用いられる。また、非磁性支持体と下層塗布層の間に密着性向上のための接着層を設けてもよい。この接着層の厚みは0.01～2 $\mu$ m、好ましくは0.02～0.5 $\mu$ mである。また、非磁性支持体のクリーニング層側と反対側にバックコート層を設けてもかまわない。この厚みは0.1～2 $\mu$ m、好ましくは0.3～1.0 $\mu$ mである。これらの接着層、バックコート層は公知のものが使用できる。

## 【0075】

本発明に用いられる非磁性支持体は、マイクロビッカース硬度が75 kg/mm<sup>2</sup> ( $\approx$  735 MPa) 以上のものであり、二軸延伸を行ったポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、芳香族ポリアミド、ポリベンズオキシダゾールなどの公知のフィルムが使用できる。特に、アラミド樹脂、ポリエチレンナフタレートを用いた高強度非磁性支持体が好ましい。これらの非磁性支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理などを行っても良い。

## 【0076】

本発明の目的を達成するには、非磁性支持体のクリーニング層を塗布する面の中心線平均表面粗さRaが0.5～7 nmのものを使用する必要がある。また、これらの非磁性支持体は単に中心線平均表面粗さが小さいだけではなく、1 $\mu$ m以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて非磁性支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーとしては、Al, Ca, Si, Tiなどの酸化物や炭酸塩で結晶性、非晶質を問わない他、アクリル系、メラミン系などの有機微粉

末があげられる。また、走行耐久性との両立を図るためには、バック層を塗布する面の粗さはクリーニング層を塗布する面の粗さより粗いことが好ましい。バック層塗布面の中心線表面粗さは好ましくは1 nm以上、更に好ましくは4 nm以上である。クリーニング層塗布面とバック層塗布面との粗さを変える場合には、デュアル構成の支持体を用いても良いし、コーティング層を設けることによって変えても構わない。

## 【0077】

本発明に用いられる非磁性支持体のテープ走行方向（MD方向）のF-5値は好ましくは $10 \sim 50 \text{ kg/mm}^2$ （ $\cong 98 \sim 490 \text{ MPa}$ ）、テープ幅方向（TD方向）のF-5値は好ましくは $10 \sim 30 \text{ Kg/mm}^2$ （ $\cong 98 \sim 294 \text{ MPa}$ ）であり、テープの長手方向のF-5値がテープ幅方向のF-5値より高いのが一般的であるが、特に幅方向の強度を高くする必要があるときはその限りでない。また、非磁性支持体のテープ走行方向および幅方向の $100^\circ\text{C} \times 30$ 分での熱収縮率は好ましくは3%以下、さらに好ましくは1.5%以下、 $80^\circ\text{C} \times 30$ 分での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下である。破断強度は両方向とも $5 \sim 100 \text{ Kg/mm}^2$ （ $\cong 49 \sim 980 \text{ MPa}$ ）、ヤング率は $100 \sim 3,000 \text{ Kg/mm}^2$ （ $\cong 0.98 \sim 29.4 \text{ GPa}$ ）が好ましい。また、 $900 \text{ nm}$ での光透過率は30%以下が好ましく、更に好ましくは3%以下である。

## 【0078】

本発明のクリーニング媒体の下層塗布層およびクリーニング層の塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程およびこれらの工程の前後に必要な応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上にわかれていてもかまわない。本発明に使用する強磁性粉末、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。

## 【0079】

本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術を一部の工程として用いることができることはもちろんであるが、混練工程では連続ニーダや加圧ニーダなど強い混練力をもつものを使用することが好ましい。連続ニーダまたは加圧ニーダを用いる場合は強磁性粉末と結合剤のすべてまたはその一部（ただし全結合剤の30%以上が好ましい）および強磁性粉末100部に対し15～500部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平1-166338号、特開昭64-79274号に記載されている。また、下層塗布層の非磁性層液を調整する場合には高比重の分散メディアを用いることが望ましく、ジルコニアビーズが好適である。

## 【0080】

本発明のような重層構成のクリーニング媒体を塗布する装置、方法の例として以下のような構成を提案できる。

## 【0081】

1. 磁性塗料の塗布で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置等により、まず下層塗布層を塗布し、下層塗布層がまだ湿潤状態にある内に、特公平1-46186号、特開昭60-238179号、特開平2-265672号に開示されている支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層クリーニング層を塗布する。

## 【0082】

2. 特開昭63-88080号、特開平2-17971号、特開平2-265672号に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵する一つの塗布ヘッドにより下層塗布層とクリーニング層をほぼ同時に塗布する。

## 【0083】

3. 特開平2-174965号に開示されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により下層塗布層とクリーニング層をほぼ同時に塗布する。

## 【0084】

なお、磁性粒子の凝集を防止するため、特開昭62-95174号や特開平1-236968号に開示されているような方法により塗布ヘッド内部の塗布液に

せん断力を付与することが望ましい。さらに、塗布液の粘度については、特開平 3 - 8 4 7 1 号に開示されている数値範囲を満足する必要がある。

【 0 0 8 5 】

本発明のクリーニング媒体を得るためにクリーニング層の強磁性粉末の配向処理を行っても良い。この配向は、1 0 0 m T 以上の磁力をもつソレノイドと、2 0 0 m T 以上の磁力をもつコバルト磁石を同極対向で併用して行うことが好ましく、さらには乾燥後の配向性が最も高くなるように配向前に予め適度の乾燥工程を設けることが好ましい。

【 0 0 8 6 】

また、非磁性の下層塗布層とクリーニング層を同時重層塗布する以前に、ポリマーを主成分とする接着層を設けることや、コロナ放電、U V 照射、E B 照射することにより接着性を高める公知の手法を組み合わせることが好ましい。

【 0 0 8 7 】

さらに、必要に応じて、表面粗さを調整するためにカレンダー処理を行うことができる。カレンダー処理ロールとしてエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロールを使用することができる。また、金属ロール同志で処理することもできる。処理温度は好ましくは 5 0 ~ 1 0 0 ℃、線圧力は好ましくは 1 0 0 ~ 5 0 0 k g / m (≒ 9 8 0 ~ 4 9 0 0 N / m)、速度は 5 0 ~ 4 0 0 m / 分である。

【 0 0 8 8 】

本発明のクリーニング媒体のクリーニング層面およびその反対面の S U S 4 2 0 J に対する摩擦係数は、好ましくは 0. 1 ~ 0. 5、さらに好ましくは 0. 2 ~ 0. 3 である。表面固有抵抗は好ましくは  $1 0^4 \sim 1 0^{12}$  オーム / s q、クリーニング層の 0. 5 % 伸びでの弾性率は走行方向、幅方向とも好ましくは 1 0 0 ~ 2, 0 0 0 K g / m m<sup>2</sup> (≒ 0. 9 8 ~ 1 9. 6 G P a)、破断強度は好ましくは 1 ~ 3 0 K g / m m<sup>2</sup> (≒ 9. 8 ~ 2 9 4 M P a) である。

【 0 0 8 9 】

また、全体としてのクリーニング媒体は、長手 (M D) 方向のヤング率が 3 0 0 ~ 1 2 0 0 k g / m m<sup>2</sup> (≒ 2. 9 4 ~ 1 1. 7 6 G P a)、幅 (T D) 方向のヤ

ング率が  $200 \sim 1200 \text{ kg/mm}^2$  ( $\cong 1.96 \sim 11.76 \text{ GPa}$ )、かつ長手方向ヤング率／幅方向ヤング率が  $1/2 \sim 2/1$  である。

#### 【0090】

さらに、クリーニング媒体の残留伸びは好ましくは  $0.5\%$  以下、 $100^\circ\text{C}$  以下のあらゆる温度での熱収縮率は好ましくは  $1\%$  以下、さらに好ましくは  $0.5\%$  以下、もっとも好ましくは  $0.1\%$  以下で、 $0\%$  が理想である。クリーニング層のガラス転移温度 ( $110 \text{ Hz}$  で測定した動的粘弾性測定の損失弾性率の極大点) は  $50^\circ\text{C}$  以上  $120^\circ\text{C}$  以下が好ましく、下層塗布層のそれは  $0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$  が好ましい。損失弾性率は  $1 \times 10^7 \sim 8 \times 10^8 \text{ Pa}$  の範囲にあることが好ましく、損失正接は  $0.2$  以下であることが好ましい。損失正接が大きすぎると粘着故障がしやすい。クリーニング層中に含まれる残留溶媒は好ましくは  $100 \text{ mg/m}^2$  以下、さらに好ましくは  $10 \text{ mg/m}^2$  以下であり、上層クリーニング層に含まれる残留溶媒が下層塗布層に含まれる残留溶媒より少ないほうが好ましい。空隙率は下層塗布層、クリーニング層とも好ましくは  $50$  容量% 以下、さらに好ましくは  $40$  容量% 以下である。

#### 【0091】

本発明のクリーニング媒体のクリーニング層の磁気特性は、磁場  $10 \text{ kOe}$  ( $\text{Oe} = (1/4\pi) \text{ kA/m}$ ) で VSM で測定した場合、テープ走行方向の抗磁力  $H_c$  は  $500 \sim 3000 \text{ Oe}$  ( $\cong 40 \sim 240 \text{ kA/m}$ ) である。角型比は  $0.6 \sim 0.98$  であり、好ましくは  $0.80$  以上であり、さらに好ましくは  $0.85$  以上である。テープ走行方向に直角な二つの方向の角型比は走行方向の角型比の  $80\%$  以下となることが好ましい。クリーニング層の SFD は  $0.6$  以下であることが好ましく、更に好ましくは  $0.5$  以下、理想的には  $0$  である。長手方向のレマネンス抗磁力  $H_r$  も  $1800 \sim 3000 \text{ Oe}$  ( $\cong 144 \sim 240 \text{ kA/m}$ ) が好ましい。垂直方向の  $H_c$  及び  $H_r$  は  $1000 \sim 5000 \text{ Oe}$  ( $\cong 80 \sim 400 \text{ kA/m}$ ) であることが好ましい。さらに、クリーニング層の中心線表面粗さ  $R_a$  は  $1.0 \sim 7.0 \text{ nm}$  が好ましいが、その値は目的により適宜設定されるべきである。AFM による評価で求めた RMS 表面粗さ  $R_{\text{RMS}}$  は  $2 \sim 15 \text{ nm}$  の範囲にあることが好ましい。

## 【 0 0 9 2 】

本発明のクリーニング媒体は下層塗布層とクリーニング層を有するが、目的に応じ下層塗布層とクリーニング層でこれらの物理特性を変えることができるのは容易に推定されることである。例えば、クリーニング層の弾性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に下層塗布層の弾性率をクリーニング層より低くしてクリーニング媒体のヘッドへの当りを良くするなどである。また、支持体のテンシライズ方法を変更して、ヘッド当たりを改良することが本発明においても有効であり、テープ長手方向に対し、直角な方向にテンシライズした支持体の方がヘッド当たりが良好になる場合が多い。

## 【 0 0 9 3 】

## 【実施例】

## 実施例

以下に、本発明の実施例を示し、本発明を更に詳細に説明する。実施例中の「部」は「質量部」を示す。

## 合成例 1 (ポリウレタン樹脂の合成例)

還流式冷却器、攪拌機を具備し、予め窒素置換した容器に表1に示したジオールをシクロヘキサン中に窒素気流下で60℃にて溶解した。次いで触媒として、ジ-n-ジブチルスズジラウレートを使用した原料の総量に対して60ppm加え更に15分間溶解した。次いで、表1に示したMDIを加え90℃にて2時間加熱反応し、末端NCOポリウレタンプレポリマーを合成した。得られたプレポリマーのNCO含量を定量し、NCO含量と同モルのトリメチロールプロパンを加えて、更に4時間加熱反応し、末端分岐OHを有するポリウレタン樹脂A～J、L、Mを得た。またトリメチロールプロパンを加えないポリウレタン樹脂Kを同様に製造した。なお、OH含量の調整は表1に示したMDI含量の調整により行った。得られたポリウレタンのOH含量、分子量を表1に示す。極性基の含有量は、 $10^{-5}$ eq/gで示す。なお、ポリウレタン樹脂のOH含有量は、JIS K00070の試験方法により求めたOH価及びGPCを用いて求めたポリスチレン換算での数平均分子量から一分子あたりのOH基数で示した。

## 【 0 0 9 4 】

ポリウレタン合成例2

特開平 1 - 2 6 7 8 2 9 号公報の実施例 1 に記載の方法と同様にして、ビスフェノール A に対してエチレンオキサイド付加反応させて得られたポリオール及び 4, 4 - ジフェニルメタジジイソシアネートをポリイソシアネート成分として使用してポリウレタン樹脂 P を合成し同様に表 1 に示す。

【 0 0 9 5 】

【表 1】



表 1

ポリウレタン 樹脂	短鎖ジオール (質量%)	長鎖ジオール (質量%)	極性基含有ジオール			MDI (質量%)	TMP (質量%)	I-77含量 (mmol/g)	極性基量 ( $\times 10^5 \text{eq/g}$ )	OH 含 量/分子	Mn
			化合物	質量%	Mw						
A	HBpA 18	化合物 A 45	ア	6	1200	29	2	4.5	6.0	3	25000
B	HBpA 45	化合物 A 12	ア	8	1200	33	2	1.2	8.0	3	23500
C	HBpA 27	化合物 A 36	イ	11	2100	24	2	3.8	6.0	3	23000
D	HBpA 25	化合物 B 38	イ	10	2100	25	2	4.0	6.0	3	28000
E	HBpA 31	化合物 A 22	ウ	3.6	700	41.4	2	2.2	6.0	3	25300
F	HBpA 31	化合物 A 35	ウ	3.6	700	28.4	2	3.8	6.0	3	26000
G	HBpA 25	化合物 A 40	ウ	3.6	700	29.4	2	4.5	6.0	20	25500
H	HBpA 25	化合物 A 40	ウ	3.6	700	26.3	5.1	4.5	6.0	25	24500
I	HBpA 18	化合物 A 35	ウ	3.6	700	39.4	4	4.0	6.0	2	26500
J	HBpA 10	化合物 A 60	ウ	3.6	700	20.4	6	6.0	6.0	3	26500
K	HBpA 47	化合物 A 5	エ	6	5000	40	2	0.1	1.0	3	25000
L	HBpA 8	化合物 B 64	オ	6	6000	20	2	8.7	1.0	3	24800
M	HBpA 18	化合物 C 55	ウ	3.6	700	21.4	2	5.0	6.0	3	23400
P	ビスフェノール A 含有長鎖ジオール 69% エーテル 8 mmol/g										

【0096】

表1における略号の意味は以下の通りである。

短鎖ジオール：環状構造を有する短鎖ジオール成分

HBpA：水素化ビスフェノールA

長鎖ジオール：長鎖ポリエーテルポリオール成分

化合物A：ビスフェノールA PO（プロピレオキド）付加物（分子量600）  
n=3~4

化合物B：ビスフェノールA PO（プロピレオキド）付加物（分子量1000）  
n=12~13

化合物C：ビスフェノールA PO（プロピレオキド）付加物（分子量500）  
n=3~4

極性基含有ジオール：極性基含有長鎖ポリオール成分

ア： SIS/IP/NPGポリエステル 分子量1200

イ： DEISのε-カプロラク톤付加物 分子量2100

ウ： DEISのプロピレンオキシド付加物 分子量700

エ： SIS/BD/APAポリエステル 分子量5000

オ： SIS/BD/APAポリエステル 分子量6000

SIS：5-ナトリウムスルホイソフタル酸

DEIS：5-ナトリウムスルホイソフタル酸エチレンオキシド付加物

NPG：ネオペンチルグリコール

IP：イソフタル酸

BD：1,4-ブタンジオール

APA：アジピン酸

MDI：4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート

TMP：トリメチロールプロパン

【0097】

実施例1

この実施例は、下記配合組成の塗布液によってクリーニング層および下層塗布層を形成してなる8mmビデオ装置用のクリーニングテープの例である。

## 「クリーニング層塗布液」

強磁性金属微粉末 組成 Fe/Co=100/30 100部

Hc : 23500e ( $\cong$  188 kA/m)、

BET法による比表面積 ( $S_{\text{BET}}$ ) :  $49 \text{ m}^2/\text{g}$

結晶子サイズ : 160 Å

表面処理層 :  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3$

平均長軸長 :  $0.09 \mu\text{m}$

針状比 : 7

$\sigma_s$  :  $145 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$

塩化ビニル/酢酸ビニル/グリシジルメタクリレート共重合体 (86/9/5 (重量比)) にヒドロキシエチルスルホネートナトリウム塩を付加した化合物 ( $\text{SO}_3\text{Na} = 6 \times 10^{-5} \text{ eq/g}$ 、エポキシ =  $10^{-3} \text{ eq/g}$ 、 $\text{Mw} = 30000$ ) 7.5部

ポリウレタン樹脂A 6部

上記にシクロヘキサノン50部で60分間混練し、次いで

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (平均粒径 :  $0.15 \mu\text{m}$ ) 分散液 15部

カーボンブラック (平均粒径 :  $0.08 \mu\text{m}$ ) 0.5部

メチルエチルケトン/トルエン=1/1 220部

を加えてサンドミルで120分間分散した。これに

ポリイソシアネート (日本ポリウレタン製イソネート3041) 8部

ブチルステアレート 1部

ステアリン酸 8部

メチルエチルケトン 60部

を加え20分攪拌し、 $1 \mu\text{m}$ の平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、クリーニング層塗布液を調製した。

【0098】

## 「下層塗布層用塗布液」

非磁性無機粉末  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (ヘマタイト) 85部

平均粒径 :  $0.13 \mu\text{m}$

$S_{\text{BET}} : 55 \text{ m}^2/\text{g}$

表面処理層 :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$

pH : 6.0 ~ 8.5

をオーブニード-で10分間粉碎し、次いで

塩化ビニル/酢酸ビニル/グリシジルメタクリレート共重合体 (86/9/5 (重量比)) にヒドロキシエチルスルホネートナトリウム塩を付加した化合物 ( $\text{SO}_3\text{Na} = 6 \times 10^{-5} \text{ eq/g}$ , エポキシ =  $10^{-3} \text{ eq/g}$ ,  $\text{Mw} = 30000$ ) 7.5部

ポリウレタン樹脂A 6部

上記にシクロヘキサノン50部で60分間混練し、次いで

メチルエチルケトン/シクロヘキサノン = 6/4 200部

を加えて60分混練し、次いで

ポリイソシアネート (日本ポリウレタン製イソネート3041) 8部

ブチルステアレート 1部

ステアリン酸 8部

メチルエチルケトン 60部

を加え20分攪拌し、 $1 \mu\text{m}$ の平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、塗布液を調製した。

#### 【0099】

次いで、上記のように得られた下層塗布層用塗布液を乾燥後の厚さが $2.0 \mu\text{m}$ となるように、さらに、その直後にクリーニング層用塗布液を乾燥後の厚さが $0.1 \mu\text{m}$ になるように、リバースロールを用い同時重層塗布した。その後クリーニング層塗布液が塗布された非磁性支持体を、その塗布液が未乾燥の状態で300 mTの磁石で磁場配向を行い、さらに乾燥後、金属ロールとエポキシ樹脂ロールから構成される7段のカレンダーで処理した後、8 mm幅に裁断した。

#### 【0100】

##### 実施例2~9

クリーニング層及び下層塗布層のポリウレタン樹脂Aを表2に示したポリウレタン樹脂に変更して、実施例1と同様の方法で実施例2~9を作成した。

#### 【0101】

## 実施例10

実施例 1 において、クリーニング層は実施例1のクリーニング層塗布液を用い、下層塗布層用塗布液は、その中の非磁性無機粉末を酸化チタンに変更したものをを用いた以外は、実施例1と同様にして試料を作成した。

### 酸化チタン

平均粒径：0.035  $\mu$  m

結晶型：ルチル

TiO<sub>2</sub>含有量：90%以上

表面処理層：アルミナ

S<sub>BET</sub>：40 m<sup>2</sup>/g

真比重：4.1

pH：7.0

【0102】

## 比較例 1 ～ 6

クリーニング層及び下層塗布層のポリウレタン樹脂Aを表2に示したポリウレタン樹脂に変更して、実施例1と同じように試料を作成した。

得られたテープの特性を表2に示す。以上のようにして得られた実施例及び比較例のクリーニング媒体の特性を表2示す。

ここに、各測定値の測定方法を示す。

中心線平均表面粗さRa：WYKO社製TOP3Dを用いて、媒体表面約250  $\mu$  m×250  $\mu$  mの面積のRaを測定した。測定波長は約650 nmで球面補正、円筒補正を加えている。本方式は光干渉にて測定する非接触の表面粗さ計である。

ヘッド磨耗：Hi-8デッキEV-S900を用いて、23℃×70%RHで10分間、当該クリーニングテープを走行させ、その前後のヘッド高さを測定して、1分間当りのヘッド磨耗を算出した。

ヘッドクリーニング力：予め、富士写真フイルム社製Hi-8スーパーDC P6-120を用いて、EV-S900で出力を測定しておく。その後、目詰まりを起こさせることを目的に作成した標準テープをそのEV-S900で走行させ、ストロボでヘッド状態を観察して、ヘッドに汚れが多く付いた時点で走行を止めて出

力が皆無であることを確認する。その後、試料の各クリーニングテープを1分間走行させた後に、事前に記録した富士写真フイルム社製Hi-8DC P6-120の出力を測定して、最後に測定した出力と最初に測定した出力との差dBをヘッドクリーニング力の評価とした。またクリーニングテープ走行後のヘッド傷を観察した。

【0103】

【表 2】

表 2

	ポリウレタン樹脂	短鎖ジオール (質量%)	長鎖ジオール (質量%)	I-71含量 mmol/g	極性基含 有ジオール分 子量	OH 含 量 (個/分 子)	Ra (nm)	ヘッド・磨耗 ( $\mu\text{m}/\text{分}$ )	ヘッド・クリニ ン出力 (dB)	ヘッド・キズ
実施例 1	A	18	45	4.5	1200	3	2.0	0.01	0	なし
実施例 2	B	45	12	1.2	1200	3	2.3	0.02	-0.1	なし
実施例 3	C	27	36	3.8	2100	3	2.2	0.01	-0.2	なし
実施例 4	D	25	38	4.0	2100	3	2.0	0.01	0	なし
実施例 5	E	31	22	2.2	700	3	2.1	0.02	-0.1	なし
実施例 6	F	31	35	3.8	700	3	2.4	0.01	-0.1	なし
実施例 7	G	25	40	4.5	700	20	2.3	0.02	-0.2	なし
実施例 8	H	25	40	4.5	700	25	2.5	0.01	0	なし
実施例 9	I	18	35	4.0	700	2	2.2	0.02	-0.1	なし
実施例 10	A	18	45	4.5	1200	3	2.0	0.01	-0.2	なし
比較例 1	J	10	60	6.0	700	3	2.9	0.04	-1.5	なし
比較例 2	K	47	5	0.1	5000	3	3.2	0.06	-1.8	あり
比較例 3	L	8	64	8.7	6000	3	3.6	0.03	-0.8	なし
比較例 4	M	18	55	5.0	700	3	3.5	0.08	-1.3	あり
比較例 5	P	0	69	8.0		2	3.3	0.06	-2.0	あり
比較例 6	J	10	60	5.5	700	3	3.5	0.05	-2.5	あり

【0104】

上記表によれば、比較例 1 は短鎖ジオールの含有量が少なく、長鎖ジオールの

含有量が多いことで、塗膜が軟らかくなりすぎ十分なヘッドクリーニング力が得られていない。比較例 2 は短鎖ジオールの含有量が多く、長鎖ジオールの含有量が少ないことで、溶剤への溶解性が低下して非磁性無機粉末の分散性が低下したことで、クリーニング層の表面性が低下して、ヘッド磨耗量が増加し、ヘッド傷が発生している。他の本発明以外のポリウレタン樹脂を用いた比較例も実施例に比べてヘッド磨耗及びクリーニング力が劣る。

#### 【0105】

本発明の実施例 1 ～ 11 ではヘッド磨耗が過大とならずに、良好なクリーニング力と、ME 互換性を有し、ヘッド傷の発生もなく磁気ヘッドのクリーニング媒体として好適な結果が得られている。

#### 【0106】

##### 【発明の効果】

本発明は非磁性支持体上に、主として非磁性無機粉末と結合剤とを含む下層塗布層を設け、その上に少なくとも強磁性粉末による無機粉末と結合剤とを含むクリーニング層を設けてなる磁気記録装置用クリーニング媒体において、前記下層塗布層に用いる結合剤として、ポリオールと有機ジイソシアネートを主要原料とした反応生成物であるポリウレタン樹脂の該ポリオール成分を特定のものとするによりポリウレタン樹脂にポリオール由来の極性基を含有させたために磁気ヘッドに対するクリーニング力が高く、かつ磁気ヘッドへのキズの発生がなくしかもヘッド磨耗の少ない磁気記録装置用クリーニング媒体を提供することができる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 磁気ヘッドに対するクリーニング力が高く、かつ磁気ヘッドへのキズの発生がなくしかもヘッド磨耗の少ない磁気記録装置用クリーニング媒体を提供すること。

【解決手段】 非磁性支持体上に、主として非磁性無機粉末と結合剤とを含む下層塗布層を設け、その上に少なくとも強磁性粉末による無機粉末と結合剤とを含むクリーニング層を設けてなる磁気記録装置用クリーニング媒体において、前記下層塗布層に用いる結合剤がポリオールと有機ジイソシアネートを主要原料とした反応生成物であるポリウレタン樹脂からなり、該ポリオール成分として前記ポリウレタン樹脂中に、環状構造を有する短鎖ジオール成分を15～40質量%、長鎖ポリエーテルポリオール成分を10～50質量%、更に分子量500～5000の極性基含有長鎖ポリオール成分を含む。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フイルム株式会社